

Д.Ю Ущановський, М.І. Донченко, О.В. Лінючева

ОДЕРЖАННЯ МІДНОГО ПОРОШКУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ РОЗЧИНІВ ВИЛУГОВУВАННЯ ПРИРОДНОЇ РУДИ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Вилучення міді з розбавлених гідрометалургійних розчинів доцільно виконувати методом електроекстракції з одержанням порошку, придатного для утилізації. В даній роботі вирішується задача теоретичного розрахунку поточної концентрації іонів металу та тривалості електролізу для досягнення необхідного ступеня вилучення дисперсного металу при заданих початкових умовах. Отримано закономірності, які описують зменшення в часі концентрації іонів металу і виходу за струмом з урахуванням взаємного впливу цих параметрів.

Вступ

Одержання металеві міді з природної карбонатної руди гідрометалургійним методом передбачає дві основні технологічні операції: вилуговування сульфатною кислотою та електроекстракцію з нерозчинним анодом. При електроекстракції ставиться задача осадження компактної щільної міді з високою чистотою [1,2]. За мірою вилучення металу з розчину швидкість процесу зменшується, через що в виснажених розчинах цей процес стає малопродуктивним і нерентабельним. В даній роботі пропонується використання таких розчинів для подальшої електроекстракції міді у вигляді дисперсних осадів, що можна здійснити значно швидше, ніж осадження компактної міді. Процес переслідує дві цілі: по перше, одержання корисного продукту для порошкової металургії або інших галузей промисловості [3]; по друге, повторне використання відпрацьованого сульфатного електроліту з високою кислотністю як розчину для вилуговування міді з руди.

Теорія електроосадження металевих порошоків розвинена, головним чином, для випадку сталої концентрації осаджуваного металу [4]. За умови необхідності електроекстракції металу з гідрометалургійних розчинів концентрація іонів металу поступово падає, а частка побічних процесів зростає. Це викликає зменшення виходу за струмом металу і утруднює прогнозування зміни в часі складу розчину при електроекстракції.

Мета даної роботи – теоретичні розрахунки та практична перевірка теоретичних закономірностей електроекстракції міді з розбавлених сульфатних розчинів у вигляді дисперсних осадів з урахуванням зміни в часі виходу за струмом міді.

Методика експерименту

Дослідженню підлягали два типи розчинів: виснажені електроліти після вилучення компактної міді та промивні води після вилуговування

міді з руди сульфатною кислотою. Концентрацію іонів міді варіювали в межах 0,02–0,16 М (за мідним купоросом від 5 до 40 г/дм³), концентрацію кислоти – в межах 0,06–1,00 М. В якості катода використовували мідь або нержавіючу сталь, нерозчинного анода – свинець, вкритий шаром діоксиду. Площа катода становила 0,05 дм², об'єм циліндричної комірки – 0,075 дм³.

Аналіз робочих розчинів на вміст міді здійснювали за стандартною методикою, рекомендованою в гальванотехніці [5]. Титрування проводили 0,05 М розчином Трилону Б в присутності індикатора мурексиду, при рН 9, яке створювали за допомогою додавання аміачного буферу.

Хроновольтаметричні дослідження виконували з використанням потенціостата ПИ-50.1.01. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння (НХСЕ)

Струмний режим осадження обирали з наступних міркувань. Електроосадження дисперсних осадів слід виконувати за густини струму, які значно перевищують граничну дифузійну [6]. При формуванні порошку зростає істинна площа катодної поверхні, що зумовлює необхідність збільшення густини струму. Але в разі електроекстракції відбувається зменшення концентрації іонів міді, що вимагає, навпаки, зниження робочої густини струму, з метою економії електроенергії та одержання помірно рівно-дисперсних осадів. Протидія вищенаведених двох факторів призвела до вибору режиму зі сталою густиною струму.

Вихід за струмом (V_c) міді обчислювали, виходячи з кількості пропущеної електрики та спаду концентрації іонів міді, яку визначали аналізом розчину та перераховували на масовий показник.

Чистоту одержуваного продукту – мідного порошку – визначали рентгенофлюорисцентним

аналізом в інституті судової експертизи НАН України.

Результати експериментів та їх обговорення

Формування електролітичної дисперсної міді при катодних густинах струму, вищих за граничну дифузійну, супроводжується побічним процесом виділення водню. Експериментальне визначення V_c міді в досліджуваних розчинах показало, що V_c знижується при зменшенні початкової концентрації іонів міді, збільшенні густини струму та тривалості електроекстракції. При початковій концентрації іонів міді $0,03-0,10$ моль/дм³ вихід за струмом коливається в межах $45-85\%$. На нержавіючій сталі вихід за струмом має дещо менші значення, ніж на міді, через нижчу перенапругу виділення водню. Інтенсивне виділення водню сприяє періодичному спаданню дисперсного осаду з поверхні сталевго катода, що викликає коливання потенціалу на хроновольтамперичній кривій (рис. 1).

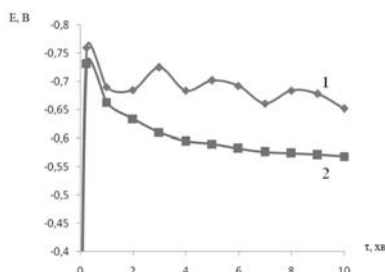


Рис. 1. Зміна в часі потенціалу катода (НХСЕ) за густини струму 10 А/дм^2 в розчині складу, моль/дм³: $\text{Cu}^{2+} - 0,084$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,06$. 1 – катод з нержавіючої сталі; 2 – катод мідний

При однаковій густині струму потенціал сталевго катода є більш негативним за потенціал мідний, вірогідно, внаслідок вищої перенапруги утворення нової фази.

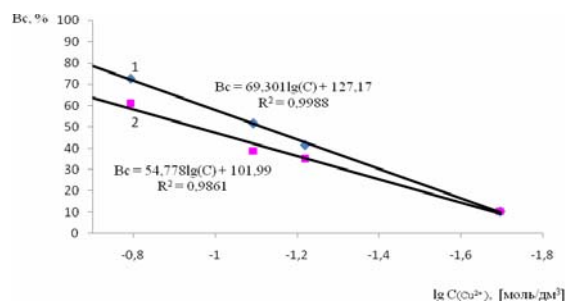


Рис. 2. Вплив концентрації іонів Cu^{2+} на вихід за струмом при густинах струму 5 А/дм^2 (1) та 20 А/дм^2 (2)

Для розрахунку зміни складу розчину при електроекстракції міді із заданою густиною струму необхідно зважати на те, що вихід за струмом буде зменшуватися внаслідок падіння концентрації іонів міді. Визначення впливу концентрації іонів міді ($C_{(\text{Cu}^{2+})}$) на вихід за струмом (рис. 2)

виконували з використанням катода з нержавіючої сталі та мідного анода в умовах постійної для кожного дослідження величини $C_{(\text{Cu}^{2+})}$.

Виявилось, що залежності $V_c=f(C)$ добре апроксимуються лінійними рівняннями в напівлогарифмічних координатах (коефіцієнт кореляції $R^2=0,99$), які мають вигляд:

$$V_c = p \lg C + q, \quad (1)$$

$$\text{або при } i=5 \text{ А/дм}^2 \quad V_c = 69,30 \lg C + 127,17 \quad (2)$$

$$\text{при } i=20 \text{ А/дм}^2 \quad V_c = 54,78 \lg C + 101,99. \quad (3)$$

В процесі електроекстракції будуть зменшуватися обидві величини – вихід за струмом та концентрація іонів міді, які взаємно впливають одна на одну.

В той же час зміну концентрації іонів міді в часі, згідно з законом Фарадея, можна описати диференціальним рівнянням:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_{ex}}{V} \cdot I \cdot \tau \cdot V_c, \quad (4)$$

де k_{ex} – електрохімічний еквівалент металу; I – сила струму; τ – час осадження; V – об'єм електроліту.

Сумісне рішення рівнянь (1) та (4) приводить до інтегрального рівняння:

$$\tau = \int_{C_n}^{C_k} \frac{V}{k_{ex} \cdot I \cdot V_c} dC = \int_{C_n}^{C_k} \frac{V}{k_{ex} \cdot I \cdot (p \cdot \lg C + q)} dC, \quad (5)$$

де C_n – початкова; C_k – кінцева концентрації іонів міді на момент часу τ .

Отримане рівняння (5) дає змогу розрахувати закономірності зміни в часі виходу за струмом та концентрації іонів міді в процесі електроекстракції, використовуючи експериментальні залежності типу (2,3). Рішення виконували чисельним методом в середовищі MathCad 14.

На основі розрахункових даних побудовані кінетичні залежності зміни в часі V_c та $C_{(\text{Cu}^{2+})}$ в процесі електроекстракції з сульфатного розчину з початковою концентрацією іонів міді $0,16 \text{ М}$ (рис. 3, 4).

Залежності $V_c-\tau$ добре описуються поліномами другого ступеня:

$$i=5 \text{ А/дм}^2: \quad V_c = -0,36 \tau^2 - 9,16 \tau + 72,73, \quad (6)$$

$$i=20 \text{ А/дм}^2: \quad V_c = -4,13 \tau^2 - 22,50 \tau + 58,87, \quad (7)$$

а залежності $C_{(Cu^{2+})}-\tau$ апроксимується експоненційними рівняннями (рис. 4):

$$i=5 \text{ А/дм}^2: C_{(Cu^{2+})} = 0,16e^{-0,35\tau}, \quad (8)$$

$$i=20 \text{ А/дм}^2: C_{(Cu^{2+})} = 0,16e^{-1,17\tau}. \quad (9)$$

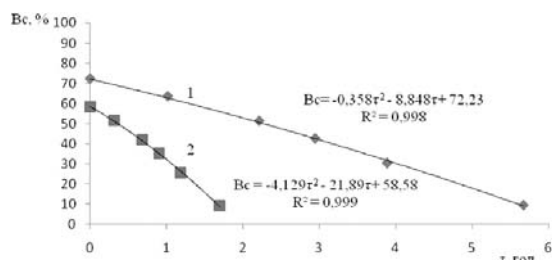


Рис. 3. Зміна в часі виходу за струмом в процесі електроекстракції міді за густин струму 5 А/дм² (1) та 20 А/дм² (2)

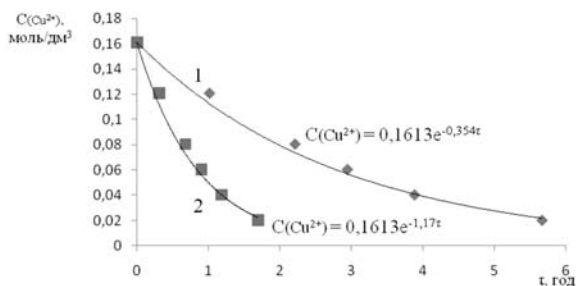


Рис. 4. Зміна в часі концентрації Cu^{2+} в процесі електроекстракції за густин струму 5 А/дм² (1) та 20 А/дм² (2)

Форма рівнянь (8), (9) співпадає з відомою для процесу цементації [7], який перебігає на граничному струмові за умови, що осадження відбувається на зовнішній поверхні осаду, площа якого залишається сталою в часі. У логарифмічному вигляді рівняння має вигляд:

$$\ln C = \ln C_0 - K\tau. \quad (10)$$

За отриманими рівняннями (6)–(9) можна прогнозувати хід процесу електроекстракції відповідно обраним початковим умовам поцесу.

З метою підтвердження достовірності отриманих рівнянь було здійснено контрольний дослід

осадження дисперсної міді за густини струму 20 А/дм² в заданому інтервалі зменшення концентрації: від 0,16 до 0,02 М. Розрахована тривалість осадження становила 1,7 год. В результаті було встановлено, що практично отримані (за аналізом розчину) значення зміни концентрації з часом добре апроксимуються рівнянням (9) – рис. 5. Пропорційно зменшенню $C_{(Cu^{2+})}$ відбувається збільшення концентрації сульфатної кислоти в розчині.

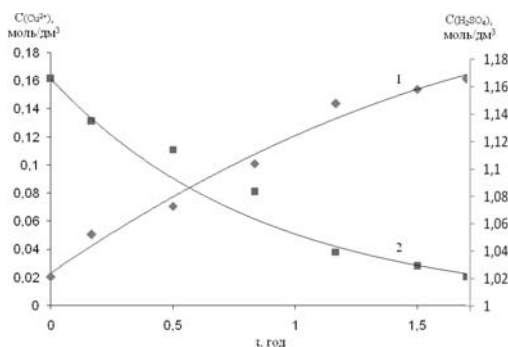


Рис. 5. Зростання концентрації сульфатної кислоти (1) та падіння концентрації іонів міді (2) в процесі електроекстракції за густини струму 20 А/дм² (точками показані експериментальні значення параметрів)

Відхилення експериментальних точок від теоретичної залежності може бути зумовлено періодичним оновленням робочої поверхні катода при зніманні дисперсного осаду (кожні 10–20 хв), що призводить до зміни розмірів дійсної площі катода, та, як наслідок, впливає на значення виходу за струмом.

Отримані кінетичні залежності можуть також бути використані для визначення тривалості електроекстракції до досягнення певної концентрації іонів міді. Як приклад наведено таблицю.

За аналізами розчину в процесі електроекстракції було встановлено (рис. 7), що дійсно, при $i=20 \text{ А/дм}^2$ кінцева концентрація Cu^{2+} 0,02 г/дм³ досягається за 1,7 год. При цьому ступінь вилучення міді складає 87,5%. Одержаний відпрацьований електроліт утилізується в якості розчину для вилуговування міді з природної руди.

Мікроскопічне дослідження морфології одержаної дисперсної міді показало, що інтервал розмірів представницьких частинок в процесі електроекстракції змінюється незначним чином і становить в середньому порядку 40–70 мкм. Чистота одержаної міді становить 99,8%.

Розрахункові дані тривалості електроосадження дисперсної міді

Початкова концентрація іонів Cu^{2+} , моль/дм ³	Кінцева концентрація іонів Cu^{2+} , моль/дм ³	Густина струму, А/дм ²	Тривалість осадження τ , год	Питомі витрати електрики, А·год/г
0,16	0,02	5	5,7	2,21
		20	1,7	2,53

Висновки

1. Експериментально встановлено, що при електроосаженні дисперсної міді з розбавлених розчинів за густин струму, вищих, ніж гранична дифузійна, залежність виходу за струмом від концентрації іонів міді є лінійною в напівлогарифмічних координатах $Vc - \lg C$.

2. Для процесу електроекстракції дисперсної міді в режимі сталого струму отримано математичні залежності, які описують зменшення в часі концентрації іонів металу і виходу за струмом з урахуванням взаємного впливу цих параметрів. Падіння Vc та $C_{(Cu^{2+})}$ з часом описується відповідно квадратичними та експоненціальними залежностями.

3. Отримані закономірності, що дозволяють прогнозувати хід процесу електроекстракції мідного порошку за початковими умовами процесу і визначати тривалість осаження до досягнення певного ступеня вилучення міді, добре узгоджуються з експериментальними даними. При густині струму 20 А/дм^2 і початковій концентрації міді $0,16 \text{ М}$ осаджується порошкова мідь чистотою $99,8\%$ і середніми розмірами частинок $40\text{--}70 \text{ мкм}$. За час електролізу $1,7$ год досягається залишкова концентрація $0,02 \text{ Cu}^{2+} \text{ М}$, що дозволяє використовувати відпрацьований розчин для вилуговування міді з природної карбонатної руди.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дубинина О.И., Миковал Т.Л., Колосницын В.С. Электроэкстракция меди из разбавленных водных растворов // Башкирский химический журн. – 2007. – Т.14. – Вып.2. – С.80-84.
2. Ступеневий гальваностатичний режим електроекстракції міді із сульфатних розчинів вилуговування природної руди / М.І. Донченко, М.В. Бик, О.В. Лінючева, Д.Ю. Ущиповський // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2012. – № 2. – С.137-143.
3. Viswanath S.G. Electrowinning of copper powder from copper sulfate solution in presence of glycerol and sulfuric acid // Indian journal of chemical technology. – 2011. – № 18. – P.37-44.
4. Orhan G., Gezgin G.G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities // J. Serb. Chem. Soc. – 2012. – № 5. – P.651-665.
5. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1978. – 191 с.
6. Кунтий О.І. Електрохімія і морфологія дисперсних металів. – Львів: Вид-во НУ “ЛП”, 2008. – 208 с.
7. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.

Надійшла до редакції 3.07.2013